

(54) PRODUCTION OF CERAMIC POWDER

(11) 63-17219 (A) (43) 25.1.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-156288 (22) 4.7.1986
 (71) FUJITSU LTD (72) KAZUNORI YAMANAKA(1)
 (51) Int. Cl. C01F5/02, C01B35/10, C04B35/00, C04B35/04

PURPOSE: To obtain ceramic powder containing boron oxide uniformly dispersed in magnesium oxide powder, by adding and mixing magnesium oxide powder to a solution of boron oxide, filtering the mixture and heat-treating the filtration residue.

CONSTITUTION: Magnesium oxide powder is added and mixed to a boron oxide solution produced by dissolving boron oxide in ethyl alcohol, etc. The liquid mixture is filtered and the obtained residue is heated to precipitate boron oxide on the surface of each particle of the magnesium oxide powder. The objective ceramic powder produced by the above process is composed of boron oxide uniformly dispersed in magnesium oxide powder. A sintered material can be produced at a low calcination temperature (about 1,200°C) without using an additive other than organic binder, by forming the ceramic powder and sintering the formed article.

(54) PRODUCTION OF MICROSPHERICAL ALUMINA

(11) 63-17220 (A) (43) 25.1.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-158997 (22) 7.7.1986
 (71) MITSUBISHI CHEM IND LTD (72) CHIKAHICO NAKAJIMA(2)
 (51) Int. Cl. C01F7/02

PURPOSE: To obtain a microspherical alumina having spherical form and excellent abrasion resistance and suitable as a carrier for fluidized bed catalyst, etc., by deflocculating an aqueous slurry of alumina (hydrate) with an acid, gelatinizing with an alkali, spray-drying the gel and calcining the product.

CONSTITUTION: An aqueous slurry of alumina or an alumina hydrate (e.g. pseudoboehmite) is deflocculated with an acid (e.g. acetic acid, hydrochloric acid, etc.) and gelatinized with an alkali (e.g. ammonia, sodium hydroxide, etc.). The gel is spray-dried and calcined to obtain the objective microspherical alumina. A microspherical alumina having excellent abrasion resistance can be produced by the combination of the sol-forming by deflocculation and the gelatinization with an alkali, in contrast with conventional spray-drying of acid deflocculated alumina source, which cannot give a product having high abrasion resistance.

(54) CRYSTALLINE TITANIUM OXIDE SOL AND PRODUCTION THEREOF

(11) 63-17221 (A) (43) 25.1.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-157674 (22) 3.7.1986
 (71) TAKI CHEM CO LTD (72) SHIN YAMAMOTO(2)
 (51) Int. Cl. C01G23/053

PURPOSE: To obtain the titled sol composed of ultrafine particles, having excellent purity and dispersibility, etc., and stabilized with an alkaline ion, by reacting a water-soluble titanium compound with an alkali and subjecting the produced gel to hydrothermal treatment at a high temperature.

CONSTITUTION: A water-soluble titanium compound (e.g. titanium tetrachloride) is made to react with an alkali metal hydroxide or carbonate and/or an ammonium compound to obtain a gel. The gel is filtered and washed to remove impurities, added with a water-soluble alkali (e.g. ammonium hydroxide) and subjected to hydrothermal treatment at $\geq 100^\circ\text{C}$ to obtain crystalline anatase titanium oxide sol stabilized with alkaline ion and having particle diameter of $\leq 500 \text{ \AA}$. The obtained titanium oxide sol is useful for the delustering of artificial fiber, coating of paper, etc., as well as a raw material for IR-reflection multi-layer film, catalyst, piezoelectric material, etc.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-17221

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月25日

C 01 G 23/053

7202-4G

審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 結晶質酸化チタンゾル及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-157674

⑰ 出 願 昭61(1986)7月3日

⑱ 発 明 者 山 本 伸 兵庫県加古川市神野町石守575-60

⑲ 発 明 者 西 倉 宏 兵庫県加古川市別府町新野辺1469

⑳ 発 明 者 寺 尾 幸 雄 兵庫県神戸市灘区篠原南町2-4-17

㉑ 出 願 人 多木化学株式会社 兵庫県加古川市別府町緑町2番地

明 細 書

1. 発明の名称

結晶質酸化チタンゾル及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 粒子径500Å以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾル。
- (2) 水溶性チタン化合物とアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩、及び／又はアンモニウム化合物とを反応させゲルを生成させた後、これを100℃以上で水熱処理することからなる粒子径500Å以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾル及びその製造方法に関する。

酸化チタンは、顔料、ペースト改良剤、温度センサー、赤外線反射多層膜、触媒、圧電体(チタ

ン酸塩)の原料、二酸化チタン被覆雲母等の多方面の分野に於て使用されている工業材料である。(従来の技術)

これらの用途に用いられる酸化チタン原料粉末は、通常イルメナイトに炭酸を加え、その硫酸塩の加水分解により先ずメタチタン酸を得る。そしてこれをろ過、乾燥、焼成する方法(炭酸法)、硫酸の代わりに塩酸を用いる塩酸法、或いは無水塩化チタンを気相で熱分解させる方法等により生産されている。

しかし、これらの方法により得られた酸化チタン粉末は、一般に粒子径が粗く、また不揃いであり、特に均一超微細性を要求される分野への適用については問題があった。

一方、無水塩化チタンを気相で熱分解させ製造する方法が知られているが、この方法は微細な均一粒子が得られる反面、粒子の分散性が悪く、水等の溶媒に分散させると、経時と共に沈降分離することによって問題がある。

また、特開昭58-223231号記載の内容によれば、

硫酸法による酸化チタンの製造の際、焼成によりルチル型への転位を促進するため、核物質として添加されるものと基本的に同一であるものをチタニアゾルと云っている。

しかし、このものはその製造方法から明らかなように、微粒子酸化チタンの製造中間体として得られるチタニアゾルとして、多量の酸を含むことから、本発明の結晶質酸化チタンゾルとは異なるものである。

従って、赤外線反射多層膜、触媒、圧電体用原料、二酸化チタン被覆雲母等に適用する場合には、これらの二酸化チタン粉末では、純度、粒度、分散性に於て充分でなく、問題が残されているのが現状である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らはこれらの実情に鑑み、純度、粒度、分散性等の諸特性に於て優れる結晶質の酸化チタンゾルを得べく、鋭意研究を重ねた結果、新規なアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルを見出し、本発明を完成した

酸化チタンを水に加え、加水分解を行うことにより得る方法が提案されている。また別に、チタンアルコキシドを各種の手段で加水分解し、ゾルを得る方法も提案されている。

しかし、これらの方法により得られるゾルは何れもその結晶形が無定形か或いはチタンの水酸化物であり、アナターゼ型の結晶質酸化チタンゾルではない。

これに対し、本発明のアルカリ性イオンで安定化された結晶質酸化チタンゾルはアナターゼ型の結晶形をもち、且つこれが 500\AA 以下という極めて微細なコロイド粒子を水溶液状態で供与し、安定なゾル溶液を形成するものである。

非晶質からなる従来のゾルは、化繊、合繊等の艶消しや、製紙のコーティングに用いた場合には、基材の耐熱性が低いため、非晶質ゾルを結晶化させることができなかった。しかし本発明のアルカリ性イオンで安定化された結晶質酸化チタンゾルは、このような基材に結晶質のものを乾燥程度の低温処理でコーティングできることより、耐熱

ものである。

(問題点を解決するための手段)

即ち本発明は、アルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾル及びその製造方法に関し、本第一の発明は、粒子径 500\AA 以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルであり、また、本第二の発明は、水溶性チタン化合物とアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩、及び/又はアンモニウム化合物とを反応させゾルを生成させた後、これを 100°C 以上で水熱処理することからなる粒子径 500\AA 以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法に関する。

(作用)

先ず、本第一の発明である粒子径 500\AA 以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルについて詳細に説明する。

従来、酸化チタンのゾルを製造する方法として、無機チタン塩水溶液を原料とし、これに含まれる酸根を何等かの方法により除去するか、或いは乳

品性、耐水性が非晶質のものに比べ著しく向上し、広範囲な条件下での使用が可能となるものである。

このようなゾルは従来全く知られていなかったものであり、酸化チタン系複合材料の適用分野に於て、新たな用途を生み出すものである。

その特徴を挙げれば次の通りである。

第一に、本発明のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型ゾルは、無定形ゾルに比べて高濃度なゾルで得ることができ、酸化チタン-シリカの多層赤外線反射膜を作成するような場合、一回のコーティングで所望の膜厚や反射性能を得ることができる。

第二に、本発明のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルは、ゾルの安定性に優れているので、従来の二酸化チタン粉末ではコーティング等の作業の際に、均一な膜形成が困難であったのに比べ、本発明品では長時間の保存後もゾルが均一に分散し、均一なコーティング膜が得られる。

しかも 500\AA 以下という超微細粒子であるから、酸

化チタンにスズやバナジウムを含む温度又はガスセンサーに適用した場合には、比表面積が大きい故に、著しく高感度のセンサーが得られる。

更に、無定形ゾルに比べて高濃度での被覆が可能であるため、硬牢なものが得られる。

これらのことは、酸化チタン系セラミックのコーティング膜の製造に於て非常に有益である。

尚、コロイド粒子径の測定は、電子顕微鏡観察により行ったが、本発明のゾルは、実質上全てのコロイド粒子が500Å以下の粒子径であった。

次に、本第二の発明であるアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法について詳述する。

本第二の発明は、水溶性チタン化合物とアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩、及び/又はアンモニウム化合物とを反応させゲルを生成させた後、これを100℃以上で水熱処理することからなる粒子径500Å以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法に関する。本発明に用いる水溶性チタン化合物と

しては、四塩化チタン、硝酸チタン、硫酸チタン等を例示でき、またアルカリ金属の水酸化物として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アルカリ金属の炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム等を例示できる。

更に、アンモニウム化合物としては、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、アンモニア水等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

本発明では、先ず前記の水溶性チタン化合物とアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩、及び/又はアンモニウム化合物とを反応させ、ゲルを生成させる。

このゲルの製造条件に関して云えば、両者の反応の際の温度は、大略10～90℃で行う。

また添加割合については、アルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩、及び/又はアンモニウム化合物(A)と、水溶性チタン化合物に由来する酸根(B)の当量比A/Bが1.0～1.3の範囲となるように行う。

しかしこの範囲を逸脱しても、後述する生成ゲルを洗浄する工程で、上限を越えた場合、希薄な酸溶液で洗浄し、また下限以下では希薄なアルカリ性溶液で洗浄することにより、所望のゾルを得ることができ、特段に限定するものではないが、経済的理由から上記範囲が望ましい。また、添加順序に関しても特段限定はされず、水溶性チタン化合物またはアンモニウム化合物のいずれか一方を先に、あるいは両者を同時に添加する方法により行うことができる。

このようにして製造したゲルは、次いでろ過、洗浄を行い、不純物を除去する。

この残存不純物は、酸化チタンゾルの製造上、また用途上、少ないほうが好ましく、例えば上述のろ過洗浄作業を全く行なわない場合には、得られるゾルは不安定なものとなり、以て本発明のゾルを得ることができない。

ろ過、洗浄手段に関しては特に限定されず、通常用いられているフィルタープレスや遠心ろ過のような注水ろ過、リバルブー遠心分離法等の任意の

手段を用いることができる。

ろ過、洗浄後のゲルに次いで水溶性アルカリを添加し、水熱処理に供する。

添加する水溶性アルカリの種類としては、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、メチルアミン、トリメチルアミン、エチレンジアミン、エタノールアミン等を例示できる。

また水溶性アルカリの添加量は、概ねTiO₂ 1モルに対して0.01～0.60モルの範囲で、且つゾル液のPHが8～12の範囲、より好ましくはPH9～11.5の範囲となるように行う。

この場合、添加量がこの範囲を逸脱すると、本発明の分散性に優れたゾルを得ることができない。

水熱処理条件に関しては、温度は100℃以上で行うが、一般に処理温度が高く、また処理時間が長くなるほど、結晶形の発達が良好であり、粒径の大きなコロイド粒子が得られる。

また、100℃を下回る温度での処理は、長時間行ってもゲルが結晶化せず、たとえ一部が結晶化して

もその結晶化度は著しく低く、無定形の性質が残り、本発明の目的を達成することができない。蓋し、本発明の結晶質酸化チタンゾルの各用途に応じて処理条件を選択し、所望する粒子径のゾルを得ることができ、その制御が水熱処理条件の選択によって可能である点が本発明の大きな特徴である。

(実施例)

以下に本発明の実施例を掲げ、更に説明を行うが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、%は特にことわらない限り、全て重量%を示す。

実施例 1

四塩化チタン水溶液(TiO₂ 2%)2000gにアンモニア水(NH₃ 2%)2212g (NH₃/cl当量比1.4)を攪はん下で添加し、ゲルを生成させた。これをろ液中に塩素イオンが認められなくなる迄ろ過水洗し、TiO₂ 10%、NH₃ 0.3%のゲルを得た。このゲル400gに、NH₃/TiO₂モル比0.2となるように水酸化アンモニウム(NH₃ 4.5%)11.2gを添加し、

ル2758gを得た。このゲルを水で希釈し、TiO₂ 3%としたゲル400gに水酸化ナトリウムをNa/TiO₂モル比0.08となるように添加し、これをオートクレーブに入れ、第1表に示したような処理条件で処理を行い、本発明のゾルを得た。尚、このゾル液のPHは11.3であった。

これらのX線回折結果を第1表に示し、また実施例2のX線回折図を第1図に示した。

更に、X線回折の結果からScherrerの式

$$t(\text{\AA}) = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

但し、 t ; 粒子径(\AA)

λ ; $\lambda = 1.542 \text{\AA}$ (CuK α)

β ; 半値巾(2θ)

$\cos \theta$; $2\theta = 25.3^\circ$ とした

により粒子径を算出した。

粒子径は、電子顕微鏡観察結果からの粒子径とScherrerの式からの粒子径がほぼ一致していた。

また比較例として、上記のゲルを同量三ッロフ

これをオートクレーブに入れ、160℃で4時間の水熱処理を行ない、本発明のゾルを得た。尚、このゾル液のPHは10.8であった。

またこのゾルをTiO₂ 1.0%に希釈し、静置したところ、1ヵ月後の分散安定率は99%であった。更に、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は105 \AA であり、X線回折の結果はアナターゼ型結晶質であった。

尚、分散安定率は1ヵ月後にゾル液の上層部からサンプリングした液のTiO₂濃度を測定し、次式により算出した。

$$\text{分散安定率}(\%) = \frac{\text{1ヵ月後のTiO}_2\text{濃度}}{\text{初期のTiO}_2\text{濃度}} \times 100$$

実施例 2 ~ 4

四塩化チタン水溶液(TiO₂ 3%)10000gと重炭酸ナトリウム水溶液(Na 2%)18135g (Na/cl当量比1.05)を、水5000gを予め添加した反応槽に攪はんを行いながら同時に添加した。生成したゲルを水洗、ろ過し、TiO₂ 10.8%のゲ

ラスコに入れ、マントルヒーターで第1表記載の条件で処理した。結果を第1表に示した。

第1表

	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
水熱処理温度(℃)	110	180	120	95
水熱処理時間(hr)	24	2	6	48
結晶形	アナーゼ*	アナーゼ*	アナーゼ*	無定形
粒子径(\AA)	200	110	78	----

実施例 5

炭酸ナトリウム水溶液(Na1%)10000gに硝酸チタン水溶液(TiO₂ 1%)8515g (Na/NO₃当量比1.02)を、攪はんを行いながら添加した。得られたゲルを十分に水洗し、硝酸がウェットケーキ中に残留していないことを確認後、これを水で希釈し、TiO₂ 8%のスラリーを得た。

次いで、このスラリー400gにNH₃/TiO₂モル比0.2となるように25%のアンモニア水5.4gを添加し、200℃で4時間の水熱処理を行ない、本発明のゾルを得た。尚、このゾル液のPHは10.1であった。

この本発明のゾルは、X線回折の結果アナターゼ型結晶形を有し、粒子径は180Åであり、また分散安定率は92%であった。

実施例 6

実施例 5と同様に、炭酸ナトリウム水溶液と硝酸チタン水溶液によりゲルを得た。このゲルスラリー(TiO₂ 8%)の400gに、NH₃/TiO₂モル比0.02となるようにモノエタノールアミン0.49gを添加し、200℃で4時間の水熱処理を行なうことにより、ゾ

行なった。その結果、液PHは9.4であったが、このものはゾル状態を示さなかった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例 2で得た本発明アルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの60℃乾燥物のX線回折図である。

特許出願人 多木化学株式会社

ル液PHが11.5である本発明のゾルを得た。

この本発明のゾルは、X線回折の結果アナターゼ型結晶形を有し、粒子径は180Åであり、また分散安定率は89%であった。

実施例 7

硝酸チタン水溶液(TiO₂ 3%)2000gとアンモニア水(NH₃ 3%)2212g (NH₃/NO₃当量比1.3)を攪はん下で添加し、ゲルを生成させた。

これをろ液中に硝酸イオンが認められなくなる迄ろ過水洗し、TiO₂ 10.6%、NH₃ 0.29%のゲルを得た。

このゲル400gに、(NH₃+Na)/TiO₂モル比0.3となるように炭酸水素ナトリウム7.6gを添加し、これをオートクレーブに入れ、250℃で2時間の水熱処理を行ない、ゾル液PHが10.3の本発明のゾルを得た。

この本発明のゾルは、X線回折の結果アナターゼ型結晶形を有し、粒子径は180Åであり、また分散安定率は96%であった。

また比較のために、上記と同様にゲルを得た後、ろ過水洗を全く行なわずにオートクレーブ処理を

